

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-83821

(43)公開日 平成10年(1998)3月31日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 M 8/02			H 01 M 8/02	T
C 08 F 20/02		7824-4 J	C 08 F 20/02	
			28/02	
H 01 B 1/06			H 01 B 1/06	A
H 01 M 8/14			H 01 M 8/14	

審査請求 未請求 請求項の数13 FD (全 17 頁)

(21)出願番号	特願平9-143552	(71)出願人	000180302 四国化成工業株式会社 香川県丸亀市土器町東八丁目537番地1
(22)出願日	平成9年(1997)5月16日	(72)発明者	大野 弘幸 東京都江戸川区中葛西5丁目11番地25号
(31)優先権主張番号	特願平8-207927	(72)発明者	伊藤 香織 神奈川県横浜市西区戸部町7丁目241番地
(32)優先日	平8(1996)7月17日		
(33)優先権主張国	日本 (JP)		
特許法第30条第1項適用申請有り	平成9年5月10日		
社団法人高分子学会発行の「高分子学会予稿集46巻3号」に発表			

(54)【発明の名称】 溶融塩型高分子電解質

(57)【要約】

【課題】 室温で高いイオン伝導性を示し、且つ温度安定性と力学的特性が優れた新規な高分子電解質を提供する。

【解決手段】 1, 3-ジアルキルイミダゾリウムハライド、1, 2, 3-トリアルキルイミダゾリウムハライド、1-ビニル-3-アルキルイミダゾリウムハライド、1-ビニル-2, 3-アルキルイミダゾリウムハライドなどのイミダゾリウム誘導体に酸モノマー、ポリ(ビニルスルホンアミド)、トリフルオロメタンスルホニミド等を反応させて得られる溶融塩ポリマーを必須成分とする溶融塩型高分子電解質。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1, 3-ジアルキルイミダゾリウムハライド、1, 2, 3-トリアルキルイミダゾリウムハライドから選ばれるイミダゾリウム誘導体とモノマー類を反応して溶融塩モノマーとし、これを重合させて得られる溶融塩ポリマーを必須成分として含むことを特徴とする溶融塩型高分子電解質。

【請求項2】 モノマー類としてアクリル酸、メタクリル酸、ビニルスルホン酸などの酸モノマーを用いた請求項1に記載の溶融塩型高分子電解質。

【請求項3】 モノマー類としてアクリル酸、メタクリル酸、ビニルスルホン酸などの酸モノマーとこれらのアルカリ金属塩を併用した請求項1に記載の溶融塩型高分子電解質。

【請求項4】 1, 3-ジアルキルイミダゾリウムハライド、1, 2, 3-トリアルキルイミダゾリウムハライドから選ばれるイミダゾリウム誘導体とアクリル酸、メタクリル酸、ビニルスルホン酸などの酸モノマーの重合体を反応させて得られる溶融塩ポリマーを必須成分として含むことを特徴とする溶融塩型高分子電解質。

【請求項5】 1, 3-ジアルキルイミダゾリウムハライド、1, 2, 3-トリアルキルイミダゾリウムハライドから選ばれるイミダゾリウム誘導体と、ポリ(アリルアミン)にトリフルオロメタンスルホニルクロリドを反応させて得られるポリ(ビニルスルホンアミド)化合物をアルカリ金属塩とした溶融塩ポリマーを必須成分として含むことを特徴とする溶融塩型高分子電解質。

【請求項6】 1-ビニル-3-アルキルイミダゾリウムハライド、1-ビニル-2, 3-ジアルキルイミダゾリウムハライドから選ばれるイミダゾリウム誘導体とカルボン酸、スルホン酸、スルホン酸化合物などの酸あるいはアクリル酸、メタクリル酸、ビニルスルホン酸などの酸モノマーを反応して溶融塩モノマーとし、これを重合させて得られる溶融塩ポリマーを必須成分として含むことを特徴とする溶融塩型高分子電解質。

【請求項7】 1-ビニル-3-アルキルイミダゾリウムハライド、1-ビニル-2, 3-ジアルキルイミダゾリウムハライドから選ばれるイミダゾリウム誘導体のモノマーを重合させて得られるポリマーとアクリル酸、メタクリル酸、ビニルスルホン酸などの酸モノマーの重合体を反応させて得られる溶融塩ポリマーを必須成分として含むことを特徴とする溶融塩型高分子電解質。

【請求項8】 1-ビニル-3-アルキルイミダゾリウムハライド、1-ビニル-2, 3-ジアルキルイミダゾリウムハライドから選ばれるイミダゾリウム誘導体とトリフルオロメタンスルホニミドなどの塩を反応して溶融塩モノマーとし、これを重合させて得られる溶融塩ポリマーを必須成分として含むことを特徴とする溶融塩型高分子電解質。

【請求項9】 1, 3-ジアルキル-4(5)-ビニル

イミダゾリウムハライドとトリフルオロメタンスルホニミドなどの塩を反応して溶融塩モノマーとし、これを重合させて得られる溶融塩ポリマーを必須成分として含むことを特徴とする溶融塩型高分子電解質。

【請求項10】 1-ビニルイミダゾリウム化合物とハロゲン化アルキルスルホンアミドを反応させて1モノマー単位内にイミダゾリウムカチオンとスルホンアミドアニオンを有する溶融塩モノマーとし、これを重合させて得られる溶融塩ポリマーを必須成分として含むことを特徴とする溶融塩型高分子電解質。

【請求項11】 4(5)-ビニルイミダゾールとハロゲン化アルキルスルホンアミドを反応して得られる1, 3-ジアルキルスルホンアミド-4(5)-ビニルイミダゾリウム塩からなる、1モノマー単位中に溶融塩構造とキャリアイオン生成能を有するスルホンアミド基を同時に併せ持つシングルイオン伝導体となる溶融塩モノマーとし、これを重合させて得られる溶融塩ポリマーを必須成分として含むことを特徴とする溶融塩型高分子電解質。

20 【請求項12】 1-ハロゲン化アルキルスルホンアミド-3-アルキルイミダゾリウム化合物とポリ(アリルアミン)を反応して得られる、1モノマー単位内にイミダゾリウムカチオンとスルホンアミドアニオンを有する溶融塩ポリマーを必須成分として含むことを特徴とする溶融塩型高分子電解質。

【請求項13】 ジスルホニルクロリド化合物とジアミン化合物を反応させて得られるポリ(スルホンアミド)とアルカリ金属化合物と反応させて得られる、ポリ(スルホンアミド)のアルカリ金属塩と、1, 3-ジアルキルイミダゾリウムハライド、1, 2, 3-トリアルキルイミダゾリウムハライド、1-ビニル-3-アルキルイミダゾリウムハライド、1-ビニル-2, 3-ジアルキルイミダゾリウムハライド、1, 3-ジアルキル-4(5)-ビニルイミダゾリウムハライドから選ばれるイミダゾリウムハライド化合物を反応させて得られる溶融塩ポリマーを必須成分として含むことを特徴とする溶融塩型高分子電解質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

40 【発明の属する技術分野】この発明は、室温で溶融塩となる高分子電解質に関するものであり、特に温度安定性及び力学的特性に優れたイオン伝導性高分子電解質に係るものである。

【0002】

【従来の技術】燃料電池等の電解質材料として、無機化合物を混合したものを高温に加熱溶融させたものが知られているが、一般的に無機化合物を混合した系で得られる溶融塩は、低融点と言われているものでも300℃程度であり、実用電池として利用するためには、その融点を飛躍的に低下させることが課題とされていた。

【0003】そこで、室温でも充分なイオン伝導度を発現する試みが行われており、有機化合物の塩に無機塩を添加して得られる室温溶融塩の開発が行われてきた。例えば、特開昭60-133669号、同60-133670号及び同60-136180号公報には、アルミニウムハロゲン化物と1, 3-ジアルキルイミダゾールハライドあるいは1, 2, 3-トリアルキルイミダゾールハライドの混合物を用いた電解質が開示されている。しかしながら、前記の化合物を用いた電解質は、室温で溶融し高いイオン伝導性を示すものの、アルミニウムハロゲン化物が、僅かな水分の混入によって分解する難点があり、また溶融塩の相状態が温度変化に対して不安定であるという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】この発明の目的は、室温で高いイオン伝導性を示し、且つ温度安定性に優れた新規な高分子電解質を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、このような事情に鑑み種々の試験を繰り返した結果、1, 3ジアルキルイミダゾールハライド、1, 2, 3-トリアルキルイミダゾールハライド、1-ビニル-3-アルキルイミダゾリウムハライド、1-ビニル-2, 3-ジアルキルイミダゾリウムハライド、1, 3-ジアルキル-4(5)-ビニルイミダゾリウムハライドなどから選ばれるイミダゾリウム誘導体に酸モノマー、ポリ(ビニルスルホンアミド)化合物、トリフルオロメタンスルホニミド類などを反応させて得られる溶融塩モノマーに、重合開始剤を添加して重合させるなどして得られた溶融塩ポリマーを電解質として用いることによって、所期の目的を達成しうることを知見し、本発明を完遂するに至った。

【0006】本発明の電解質として使用される溶融塩ポリマーは、三つの大きな特徴を有している。その一つは、非晶質であり低いガラス転移温度を有するため、室温においても高いセグメント運動性を発現する点である。高分子化合物は、一般に結晶性を示したり高いガラス転移温度を持つために、運動性が小さくイオン伝導に適切なマトリックスを得ることが困難であったが、本発明の溶融塩ポリマーは、溶融塩を形成する際にイミダゾリウム誘導体のモノマー塩を用いることにより、容易にカチオンドーピングができ、高い柔軟性を有し優れたイオン伝導性マトリックスになることが期待される。

【0007】第二の特徴は、溶融塩ポリマーの合成がバルク中で重合させることによって、極めて簡便に実施しうる点である。また酸モノマーの重合体であるイオノマーをあらかじめ調製しておき、これにイミダゾリウムを添加し、処理することによっても合成することが可能である。この際には分子量(重合度)が既知の重合体を用いることができるので、より均質なマトリックスを合成

することができる。イオン伝導性高分子マトリックスとして高分子化合物を用いる場合、充分に広い電位窓を確保する必要がある。一般に微量の混合物によっても電位窓は大幅に狭められるため、副生物の除去が不可欠である。本発明における溶融塩ポリマーの合成においては、重合開始剤として使用する化合物が電気的に不活性であるため、合成後の精製処理を特に必要としない。

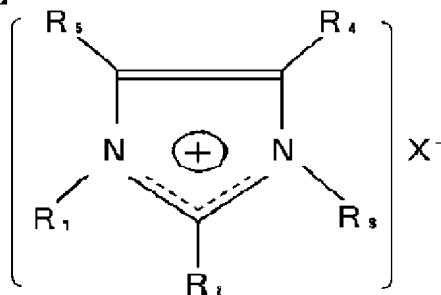
【0008】第三の特徴は、溶融塩ポリマーの性質が水分の混入や温度変化などの外部因子に対して、極めて安定である点である。従来知られている塩化アルミニウムなどのアルミニウムハロゲン化物とイミダゾリウム塩からなる溶融塩は、化学的な安定性が甚だ劣るものであったが、この発明によれば、塩化アルミニウムなどの代わりにイオノマーを用いていることができるため、外部因子に対して著しく安定となり、また力学物性等は溶融塩ポリマーの組成比を変化させたり、必要に応じて諸物性を損なうことなく第三物質を添加することも可能なで、化学的特性を容易に改善しうるものである。

【0009】

20 【発明の実施の形態】本発明における溶融塩ポリマーの出発物質として使用する代表的なイミダゾリウム誘導体は、下記の一般式で示される化合物である。

【0010】

【化1】



30

但し、式中R₁は水素原子、低級アルキル基またはビニル基、R₂は水素原子またはアルキル基、R₃は水素原子または低級アルキル基またはビニル基、R₄及びR₅は水素原子、低級アルキル基またはビニル基、X⁻は陰イオンを表わす。

【0011】本発明の実施に適する代表的なイミダゾリウム誘導体としては、1, 3-ジメチルイミダゾール、1, 2, 3-トリメチルイミダゾール、1, 3-ジメチル-2-エチルイミダゾール、1-エチル-3-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチル-3-エチルイミダゾール、1, 3-ジメチル-2-ウンデシルイミダゾール、1, 3-ジエチルイミダゾール、2-ジメチル-3-ブロピルイミダゾール、1, 2, 3-トリエチルイミダゾール、1, 3-ジエチル-2-メチルイミダゾール、1, 3-ジエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-ビニルイミダゾール、1-ビニル-3-メチルイミダゾール、1-ビニル-3-エチルイミダゾール、1-ビニ

50

ル-2, 3-ジメチルイミダゾール、4(5)-ビニルイミダゾール及び1, 3-ジメチル-4(5)-ビニルイミダゾールなどのイミダゾール化合物及びその塩が挙げられる。

【0012】本発明の実施において、ビニルポリマーを構成するモノマー類としては、スチレン誘導体を使用することも可能であるが、特にアクリル酸、メタクリル酸及びビニルスルホン酸が好適である。前記イミダゾリウム誘導体とモノマー類を反応させて溶融塩モノマーを合成する工程は、これらを水あるいは有機溶媒中で混合し、副生するハロゲン化水素、無機塩などを溶媒と共に除去すればよい。溶融塩モノマーを重合して溶融塩ポリマーを合成する工程は、市販されている過硫酸カリウム、過塩酸ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル、キューメーンハイドロパーオキサイド、ターシャリーブチルハイドロパーオキサイドなどのラジカル重合開始剤を溶融塩モノマー中に少量添加し、均一に分散させて加熱すれば良い。このほかこれらの重合に際しては紫外線照射、熱開始重合などの手法も可能である。

【0013】本発明の実施に当たっては、イミダゾリウム誘導体とモノマー類を反応させる工程において、アクリル酸、メタクリル酸、ビニルスルホン酸などこれらのアルカリ金属塩を併用することが可能であり、これによって溶融塩ポリマーのイオン伝導性を飛躍的に高めることができる。また、本発明の溶融塩ポリマーは、各種の方法によって得られるが、例えばアクリル酸、メタクリル酸、ビニルスルホン酸などの酸モノマーを常法により、重合度10～1000の重合体とし、これに1, 3-ジアルキルイミダゾリウムハライド、1, 2, 3-トリアルキルイミダゾリウムハライドから選ばれるイミダゾリウム誘導体を反応させて合成することも可能であり、このようにして得られた溶融塩ポリマーも室温で高いイオン伝導性を示すものである。

【0014】1-ビニル-3-アルキルイミダゾリウムハライド、1-ビニル-2, 3-ジアルキルイミダゾリウムハライドなどの1位にビニル基を有するアルキルイミダゾリウム誘導体を用いる場合は、これらのイミダゾリウム誘導体とカルボン酸、スルホン酸、スルホン酸化合物などの酸、あるいはアクリル酸、メタクリル酸、ビニルスルホン酸などの酸モノマーを反応して溶融塩モノマーとし、これを重合して溶融塩ポリマーを生成することができる。また、これらのイミダゾリウム誘導体のモノマーを重合させたポリマーと、アクリル酸、メタクリル酸、ビニルスルホン酸などの酸モノマーの重合体を反応させて、溶融塩ポリマーを生成することができる。またこれらの1-ビニルイミダゾリウムハライドあるいは4(5)-ビニルイミダゾリウムハライドにトリフルオロメタンスルホンイミドなどの有機酸あるいは無機酸の塩を反応して溶融塩モノマーを調製し、これを重合させて溶融塩ポリマーとすることができる。

【0015】溶融塩ポリマーは、ポリ(アリルアミン)とトリフルオロメタンスルホニルクロリドを反応させて得られるポリ(ビニルスルホンアミド)をアルカリ金属塩としたイオノマーとして、イミダゾリウム誘導体と反応させる方法によっても造ることができる。また1位にビニル基を有するイミダゾリウム化合物にハロゲン化アルキルスルホンアミドを反応させることにより得られる、1モノマー単位内にイミダゾリウム構造(カチオン)とスルホンアミド構造(アニオン)を有する溶融塩モノマーとしてこれを重合させるか、あるいは4(5)-ビニルイミダゾールにハロゲン化アルキルスルホンアミドを反応させて得られるジアルキルスルホンアミドビニルイミダゾリウム塩からなる、1モノマー単位中に溶融塩構造とキャリアイオン生成能を有するスルホンアミド基を同時に併せ持つシングルイオン伝導体となる溶融塩モノマーとし、これを重合させて造ることができる。また、1-エチル-3-スルホニルエチルイミダゾリウムハライドと前記ポリ(アリルアミン)を反応させることにより、溶融塩ポリマーを得ることができる。さらに20本発明の溶融塩ポリマーは、イミダゾリウム誘導体にジスルホニルクロリドとジアミンを反応させて得られるポリ(スルホンアミド)のアルカリ金属塩を反応させて調製することができる。このようにして造った溶融塩ポリマーも前記と同様に室温で高いイオン伝導性を示すものであり、さらにその力学的特性を改善することができる。

【0016】本発明の実施において、イミダゾリウム誘導体の対アニオンとしては、ハロゲンを用いることも可能であるが、電荷がより非局在化した形態となっている30スルホンイミド塩、スルホンアミド塩なども好適である。イミダゾリウム誘導体とこれらのスルホンイミドあるいはスルホンアミドの塩を反応させ、イミダゾリウム誘導体の対アニオン交換を行うことによって、さらに融点の低い溶融塩モノマーが得られる。

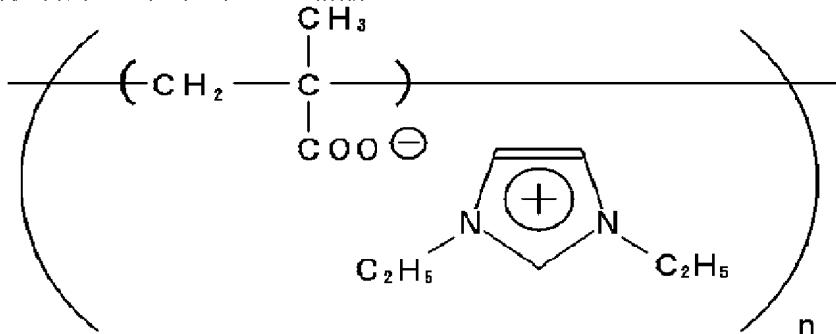
【0017】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

【実施例1】1-エチルイミダゾールとプロモエタンを反応させて得た1, 3-ジエチルイミダゾリウムプロマイド7. 25gとメタクリル酸3. 05gを20m1のアセトニトリル中に添加し、室温において搅拌、溶解して系が均一になったことを確認したのち、室温で2時間にわたって溶媒と生成する臭化水素を減圧下に留去した。さらに反応生成物にアセトン20m1を加えて、再度減圧蒸留を行って溶媒を除き、得られた溶融塩モノマーより臭化水素を取り除いた。

【0018】前記溶融塩モノマーに、ラジカル重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0. 029g(ビニールモノマーユニットに対して5モル%)を添加し、505m1のエタノールを加えてモノマー類を反応させ、得

られる溶融塩モノマーにラジカル重合開始剤を添加し、さらに5m1のエタノールを加えて均一に分散させたのち、次いでこれを70°Cの温度で30分間加熱して重合させたのち、溶媒を減圧留去して下式で示される溶融塩*

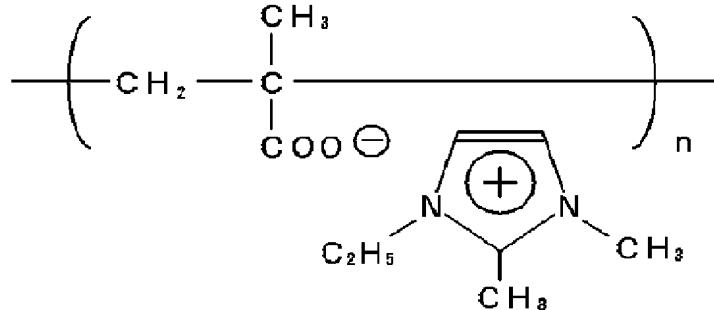


式中、nは2~100を表す。

【0020】前記溶融塩ポリマーは、重合前より粘度が増加して流動性を示さない無色透明のゴム状化合物となり、またその力学的物性から優れたフィルムとして成形できることも確認できた。得られた溶融塩ポリマーの構造を¹H-NMRによって確認したところ、図1に示したとおりであり、1,3-ジエチルイミダゾリウムとメタクリル酸が等量系内に存在しており、イミダゾリウムに由来するピークがシフトしていること、並びにカルボン酸の-OH基に由来するピークが認められないことより、1,3-ジエチルイミダゾリウムとメタクリル酸が塩を形成していることが確認された。

【0021】前記溶融塩ポリマーの運動性を、複素インピーダンス法によるイオン伝導度測定と示差走査熱量計による熱分析を行って解析した。本品の微小領域におけるイオン伝導度の温度依存性は、図2に示したとおりであり、30°Cで $1.50 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 、50°Cで $6.56 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ という高いイオン伝導性を示した。

【0022】また示差走査熱量計測定の結果は図3に示す。



式中、nは2~100を表す。

【0025】前記溶融塩ポリマーの運動性について、複素インピーダンス法によるイオン伝導度測定と示差走査熱量計による熱分析から解析した。本品のイオン伝導性は、30°Cで $6.8 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 、50°Cで $3.6 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ という高い値を示し、また示差走査熱量計測定の結果から、本品のガラス転移温度は-70.4°Cであり、室温付近で塩構造に基づく融解ピークが認められ、ガラス転移温度が低いため融点以上においては、非常に高い運動性を示すことが認められた。

*ポリマーを調製した。

【0019】

【化2】

※したとおりであり、本品は高分子量体であるのにも関わらず、-76.6°Cという非常に低いガラス転移温度を示し且つ室温付近で高い運動性を示すことが認められた。またガラス転移点以外の明瞭な吸熱及び発熱を示すピークも認められず、広い温度範囲において無定形であるため、結晶化による物性変化がなく、温度安定性に優れていることも確認された。

【0023】〔実施例2〕実施例1において、1-エチルイミダールの代わりに1,2-ジメチルイミダールを用い、これにプロモエタンを反応させて得られた1,2-ジメチル-3-エチルイミダゾリウムプロマイドを、前記実施例と同様にしてメタクリル酸と反応させ、得られた溶融塩モノマーにラジカル重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを添加し、加熱重合して溶融塩ポリマーを造った。このようにして得た溶融塩ポリマーは、下式で示されるもので室温では白色の結晶であり、50°Cにおいて流動性を示さない白色のゴム状化合物となった。

【0024】

【化3】

★量計測定の結果から、本品のガラス転移温度は-70.4°Cであり、室温付近で塩構造に基づく融解ピークが認められ、ガラス転移温度が低いため融点以上においては、非常に高い運動性を示すことが認められた。

【0026】〔実施例3〕実施例1において、メタクリル酸の単独使用に代えて、メタクリル酸とメタクリル酸

のアルカリ金属塩をモル比で2~10%混合したものを用いて、1, 3-ジエチルイミダゾリウムプロマイドと反応させ、以下前記実施例と同様の処理を行って溶融塩ポリマーを合成した。メタクリル酸のアルカリ金属塩としては、メタクリル酸のLi⁺塩、Na⁺塩、K⁺塩、Rb⁺塩及びCs⁺塩の夫々を用いて試験を行った。

【0027】このようにして得られたアルカリ金属イオンを含む溶融塩ポリマーは、いずれの重合反応の前後においても粘性の増加が認められ、アルカリ金属イオンの添加が重合反応を阻害しないことが確認された。また得られたアルカリ金属イオンを含む溶融塩ポリマーのうち、カリウムイオンを含む系では白濁し、流動性を示さないゴム状化合物となつたが、それ以外のアルカリ金属塩を含む系では、薄赤色で透明のゴム状化合物であった。これらの試験結果から、メタクリル酸のアルカリ金属塩を混入させた場合、実施例1において得られた溶融塩ポリマーよりも硬化したものとなり、フィルム成膜性が向上するものと認められた。

【0028】前記アルカリ金属イオンを含む溶融塩ポリマーのイオン伝導度測定と示差走査熱量計測定による熱分析を行つた。アルカリ金属イオンとしてリチウムを用いた場合の、系内におけるリチウムイオン濃度とイオン伝導度の相関関係は、図4に示したとおりであった。これらの溶融塩ポリマーのイオン伝導性は、アルカリ金属イオンを含まない溶融塩ポリマーに比べて2~10倍の高い数値を示し、-130°Cから+200°Cの示差走査熱量計による分析においても、-60~-30°Cの低いガラス転移温度を示した。さらにガラス転移点以外に明瞭なピークが認められないことから、広い温度範囲において無定形性であり、温度安定性にも優れていることも確認された。

【0029】【実施例4】あらかじめメタクリル酸のラジカル重合によって合成したポリ(メタクリル酸)〔平均重合度130〕2.92gを50mLの水に溶解した後、これに実施例1と同様にして合成した1, 3-ジエチルイミダゾリウムプロマイド6.97gを加え、80°Cの温度で2時間減圧蒸留を行つた。その後さらに水を50mL加えて減圧蒸留を行い臭化水素を除去した。このようにして得られた溶融塩ポリマーは、混合前のポリ(メタクリル酸)と比較して柔らかいゴム状化合物となり、実施例1において得られた化合物と類似していた。

【0030】前記溶融塩ポリマーの運動性を、複素インピーダンス法によるイオン伝導度測定と示差走査熱量計による熱分析を行つて解析した。本品の微小領域にイオン伝導度の温度依存性は、30°Cで 1.20×10^{-4} S/cm、50°Cで 8.10×10^{-4} S/cmという値であり、実施例1において得られた溶融塩ポリマーとほぼ同等であり、酸モノマーの重合体より合成を行つても同様の化合物が得られることが明らかとなつた。

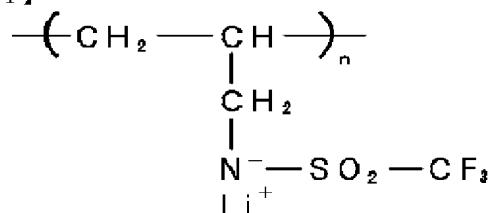
(10)

【0031】示差走査熱量計測定結果、本品は-69.0°Cという非常に低いガラス転移温度を示し、且つ室温付近で高い運動性を示すことが認められた。イオン伝導度測定の結果も実施例1において得られた結果と同等であり、ほぼ類似した化合物となつてゐることが確認された。

【0032】【実施例5】ポリ(アリルアミン)10%水溶液22gにトリフルオロメタンスルホニルクロリドを加え、攪拌しながら1.50gの水酸化ナトリウムを含む水溶液をゆっくりと滴下し、これを室温で1昼夜攪拌し反応させた。反応溶液のpHが1.0になつてゐることを確認したのち、反応溶液中に析出した白色沈殿物を遠心分離によつて回収した。このようにして得られたポリ(アリルトリフルオロメタンスルホニアミド)0.5gを30%のメタノールを含む水溶液50mLに溶解し、これにスルホニアミド基に対して等モル量の水酸化リチウム63mgを反応させ、減圧蒸留によつて溶媒を留去して下式で示されるポリ(アリルトリフルオロメタンスルホニアミド)のリチウム塩を得た。

【0033】

【化4】

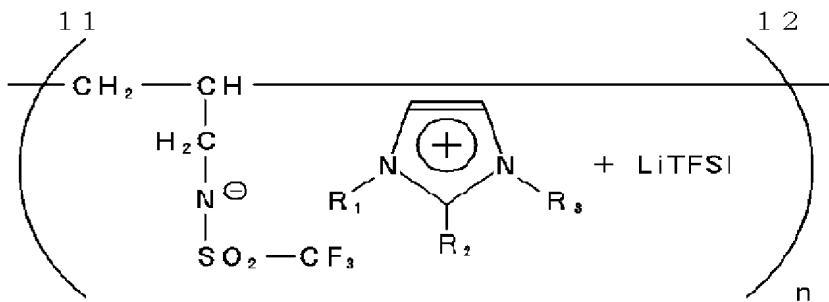


式中、nは2~100を表わす。

【0034】他方、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムプロマイド、1, 2-ジメチルイミダゾリウムプロマイド、1, 2-ジメチル-3-エチルイミダゾリウムプロマイド及び2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムプロマイドの夫々に、等モルのリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニルイミド)〔LiTFSIと略記する〕をアセトニトリル溶媒の存在下で反応させて、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホニアミド、1, 2-ジメチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホニアミド、1, 2-ジメチル-3-エチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホニアミド及び2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホニアミドを生成し、これらを夫々前記ポリ(アリルトリフルオロメタンスルホニアミド)のリチウム塩のスルホニアミド基に対して等量の割合で30%エタノール水溶液に80°Cで溶解させ、45°Cの温度で24時間減圧蒸留し、溶媒を留去して夫々下式で示されるリチウム塩を含む溶融塩ポリマーが得られた。

【0035】

【化5】



式中、LiTFSIはリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニルイミド)、R₁は水素原子、メチル基またはエチル基、R₂は水素原子またはメチル基、R₃はメチル基、エチル基またはプロピル基、nは2~100を表わす。

【0036】前記リチウム塩を含む溶融塩ポリマーは、いずれも茶褐色のガラス状固体であり、ポリ(アリルアミン)からポリ(アリルトリフルオロメタンスルホニアミド)への反応の進行は、図5に示したIRスペクトル*

*におけるCF₃伸縮振動が存在することより確認し、またリチウムイオンの導入は吸光分析から確認した。上記リチウム塩を含む溶融塩ポリマーのイオン伝導度(30°C)及びガラス転移温度を測定した結果は、下表に示したとおりであり、これらの化合物が室温で非常に高い運動性を有するために高いイオン伝導度を示し、優れたイオン伝導体となることが明らかとなった。

【0037】

【表1】

原料のイミダゾリウム誘導体	イオン伝導度 (S/cm)	ガラス転移温度 (°C)
1-エチル-3-メチル体	1.50×10 ⁻⁴	-89.0
1, 2-ジメチル体	2.20×10 ⁻⁴	-86.5
1, 2-ジメチル-3-エチル体	1.08×10 ⁻⁴	-69.0
2-ジメチル-3-プロピル体	1.15×10 ⁻³	-75.9

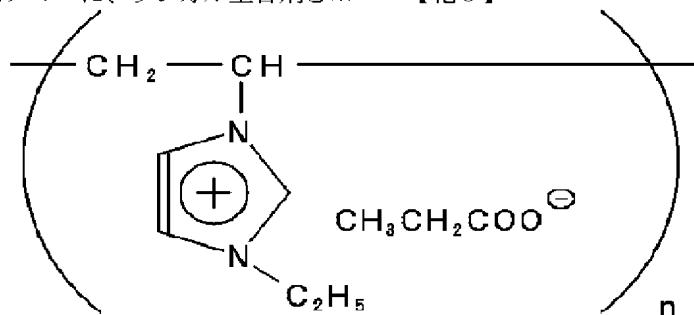
【0038】【実施例6】1-ビニルイミダゾールとブロモエタンを反応させて得られた1-ビニル-3-エチルイミダゾリウムプロマイド1.88gとプロピオン酸1.48gを20mlのアセトニトリル中に添加し、室温において攪拌、溶解させて系が均一になったことを確認したのち、室温で20時間にわたって溶媒と生成する臭化水素を減圧下に留去した。さらに反応生成物にアセトン20mlを加え、再度減圧蒸留を行って溶媒を除き、得られた溶融塩モノマーより臭化水素を取り除いた。

【0039】前記溶融塩モノマーに、ラジカル重合剤と

※してアズビスイソブチロニトリル0.164g(ビニールモノマーウニットに対して5モル%)を添加し、5mlのエタノールを加えてモノマー類を反応させ、得られた溶融塩モノマーに、ラジカル重合開始剤を添加し、さらに5mlのエタノールを加えて均一に分散させた。次いでこれを70°Cの温度で30分間加熱し重合させて、30溶融塩ポリマーを調製した。その後、溶媒を減圧乾燥して得た溶融塩ポリマーは、下式で示されるものであり、流動性を示さない無色透明のゴム状化合物となった。

【0040】

【化6】



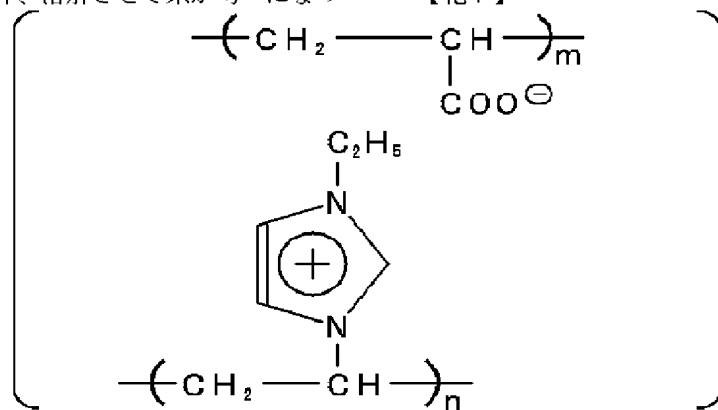
式中、nは2~100を表わす。

【0041】前記溶融塩ポリマーの運動性を、複素インピーダンス法によるイオン伝導度測定と示差走査熱量計による熱分析を行って解析した。本品のイオン伝導性は、30°Cで3.2×10⁻⁵ S/cm、50°Cで8.8×10⁻⁵ S/cmであり、ポリ(ビニルイミダゾリウム)

★ム)を用いても比較的高い運動性を保持できることが明らかとなった。また示差走査熱量計測定の結果から、本品のガラス転移温度は-62°Cであり、またガラス転移点以外の明瞭な吸熱及び発熱を示すピークも認められず、広い温度範囲において無定形性であるため、結晶化による物性変化がなく、温度安定性に優れていることも

確認された。

【0042】〔実施例7〕比較的低分子量のポリ(メタクリル酸)〔平均重合度50〕1.72gを水50m1に溶解したのち、これに実施例1と同様の方法によって合成した1-ビニル-3-エチルイミダゾリウムプロマイドの重合体であるポリ(ビニル-3-エチルイミダゾリウムプロマイド)〔平均重合度110〕4.06gを添加し、室温において攪拌、溶解させて系が均一になつ*



式中、mは2~100、nは2~200を表わす。

【0044】本品のイオン伝導性及び示差走査熱量計測定の結果は、前記実施例と概ね同じであり、また本品はガラス転移点以外の明瞭な吸熱及び発熱を示すピークも認められず、広い温度範囲において無定形性であるため、結晶化による物性変化がなく、温度安定性に優れていることも確認された。

【0045】〔実施例8〕1-ビニルイミダゾールとブロモエタンを反応させて得られた1-エチル-3-ビニルイミダゾリウム5.0gを50m1のアセトニトリルに溶解し、これに等モルのリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニルクロリド)(LiTFSI)を添加し、室温において攪拌、溶解させ、系が均一になつたことを確認したのち、室温で2時間かけて溶媒を減圧下で留去した。さらに反応生成物にジクロロメタン50m1を加え、生成した沈殿物である臭化リチウムを遠心分離により分離し、上澄みを回収した。この上澄み溶液に蒸留水20m1を加えて激しく攪拌、しばらく静置し、有機層であるジクロロメタン層を回収し、再度減圧蒸留を*

14
*たことを確認したのち、室温で20時間にわたって溶媒と生成する臭化水素を減圧下に留去した。さらに反応生成物にエタノール20m1を加え、再度減圧蒸留を行い臭化水素を完全に取り除いた。このようにして得られた溶融塩ポリマーは、下式で示されるもので白濁した流動性を示さないゴム状化合物となつ。

【0043】

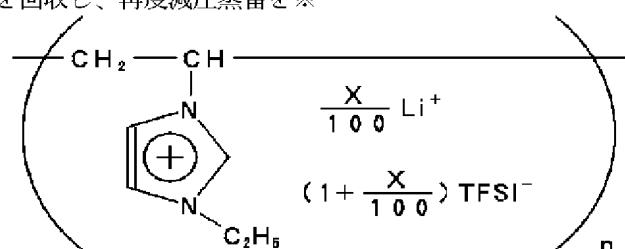
【化7】

※行って溶媒を除き、ビニルイミダゾリウム誘導体にイミドアニオンを配位させた溶融塩モノマーを得た。上記溶融塩モノマーがLiTFSIアニオンに交換していること並びに反応後においてビニル基が保持されていることは、図6の1-エチル-3-ビニルイミダゾリウムクロライドの1H-NMR、図7の1-エチル-3-ビニルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホニミドの13C-NMRの測定結果によって確認した。

【0046】前記溶融塩モノマー1.5gに対して、夫々1/100から5倍モル量のLiTFSIを添加したのち、ラジカル重合開始剤としてアズビスイソブチロニトリル5.74mg(ビニルモノマーユニットに対して5モル%)を添加し、20m1のエタノールを加えて均一に分散させた。ついで、これを65°Cの温度で約3時間加熱し重合させて、下式で示されるリチウム塩を溶解させた溶融塩ポリマーを調製した。

【0047】

【化8】



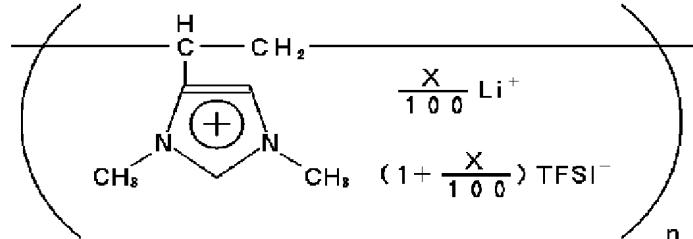
式中、TFSIはトリフルオロメタンスルホニミド基、Xは0~500、nは2~100を表わす。

【0048】この後溶媒を減圧乾燥して得た溶融塩ポリマーは、重合前よりも粘度が増加し流動性を示さない白

★色のガラス状化合物となつた。得られた溶融塩ポリマーの構造を図8に示した1-エチル-3-ビニルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホニミドの重合前(EVI+ TFSI-)と重合後(Poly(EVI+ TFSI-))。

S I⁻) の IR スペクトルによって確認したところ、ビニル基に由来するピークが重合後に消失しており、そのほかのスペクトルはほぼ同形であることから重合反応が確実に進行しており、この間に化合物の構造は変化していないことを確認した。前記溶融塩ポリマーについて、複素インピーダンス法によるイオン伝導度測定と示差走査熱量計による熱分析を行った結果、微小領域のイオン伝導度の温度依存性は図9に示したとおりであり、30°Cにおけるイオン伝導度は $1.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 、またガラス転移温度は -73.4°C であり、室温で非常に高い流動性を有し、-150°Cから200°Cの広い温度範囲でアモルファスであり、且つ極めて低いガラス転移温度を有することからも、高分子側鎖における溶融塩形成が高い運動性を発現させるために有効なものと認められる。

【0049】〔実施例9〕ウロカニン酸5gを230°Cの温度で脱炭酸減圧蒸留することにより4(5)-ビニルイミダゾールを得た。次いで、4(5)-ビニルイミダゾール2gをメタノール100m1中に溶解し、プロモエタン80gと水酸化ナトリウム0.85gを加え、*20



式中、TFSI⁻はトリフルオロメタンスルホニアミド基、Xは0~500、nは2~100を表わす。

【0051】前記溶融塩ポリマーについて複素インピーダンス法によるイオン伝導度測定と示差走査熱量計による熱分析を行い、その運動性を解析した。本品の微小領域のイオン伝導度の温度依存性は図11に示したとおりであり、30°Cにおけるイオン伝導度は $1.27 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ であって、これらの化合物の形状を考慮すると非常に高い運動性を有していることが認められた。熱分析からも-150°Cから200°Cの広い温度範囲でアモルファスであり、且つガラス転移温度は -4.9°C と低いものであり、これらのことからも高分子側鎖における溶融塩形成が高い運動性を発現させるために有用なものと認められた。

【0052】〔実施例10〕2-アミノエタノール3.7gとトリフルオロメタンスルホニルクロリド12.5gを水酸化ナトリウムを3.2g含む水100m1とアセトン50m1の混合溶媒中で室温で12時間反応させた。反応溶液より溶媒を減圧蒸留によって留去し、クロロホルム50m1を加え、生成する塩化ナトリウムを沪過によって除去した。クロロホルム溶液を再び減圧蒸留し、2-トリフルオロメタンスルホニアミドエタノールを得た。反応生成物10gを採取し、アセトン100m1※50

*オートクレーブ中40°Cで7日間反応させた。得られた反応溶液を50°Cで減圧蒸留し、溶媒と余剰のプロモエタンを除去した。残渣にクロロホルム50m1を加え、析出した白色沈殿物(NaBr)を沪過し、上澄み溶液を回収し室温で減圧乾燥して、1,3-ジメチル-4(5)-ビニルイミダゾリウムクロライドを合成した。本品の1H-NMRは図10に示したとおりであり、反応及び生成の過程でビニル基の構造が保持されていることおよび2モルのハロゲン化アルキルが窒素原子に結合していることを確認した。得られた1,3-ジメチル-4(5)-ビニルイミダゾリウムクロライドを実施例8と同様の方法でハロゲン化物イオンをTFSI⁻と交換させて、溶融塩モノマーとし前記実施例と同様アゾビスイソブチロニトリルを用いて、ラジカル重合反応を行い、下式で示される溶融塩ポリマーを得た。この方法によって得られたポリマーは黄白色の樹脂状の化合物であった。

【0050】

【化9】

※1中に溶解し、これに塩化チオニル12.0gを3分間かけて滴下した。次いでこれに2.06gの水酸化ナトリウムを含む水溶液10m1を滴下し、55°Cで12時間反応させた。反応溶液より溶媒を除去し、水100m1を加え攪拌したのちに、ジエチルエーテル100m1を加え抽出を行った。

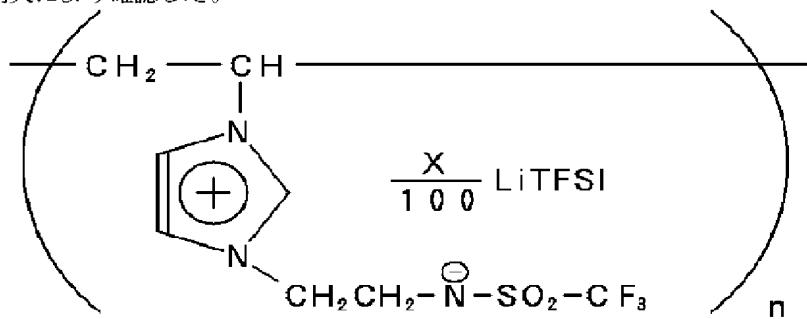
【0053】有機溶媒層をとり、これを減圧蒸留し溶媒を留去することで、1-クロロ-2-トリフルオロメタンスルホニアミドエタンを得た。この反応生成物10.0gをエタノール中に溶解し、これに水酸化ナトリウム1.90gを溶解させた水20m1を反応させ、中和した。溶媒を除去してこれを1-クロロ-2-ナトリウムトリフルオロメタンスルホニアミドエタンとした。次いでこの化合物を10.26gとり、1-ビニルイミダゾリウム2.27g(イミダゾリウムに対して2倍量)と混合し、アセトニトリル100m1中で室温、2日間反応させ、減圧蒸留により溶媒を除去し、残渣をアセトン中に溶解し生成する塩化ナトリウムを除去し、1-トリフルオロメタンスルホニアミドエチル-3-ビニルイミダゾリウムを得た。これに等モルのLiTFSIを添加し、ビニルモノマーに対して5モル%のアゾビスイソブチロニトリル0.15gを添加し、65°Cで50m1のエタノール中で3時間ラジカル重合し、下式で示される

17

溶融塩ポリマーを得た。得られたポリマーは茶褐色の樹脂となり、重合反応が進行していることはIRスペクトルによるビニル基の消失により確認した。

*【0054】
【化10】

*



式中、LiTFSIはリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド)、Xは0~500、nは2~100を表わす。

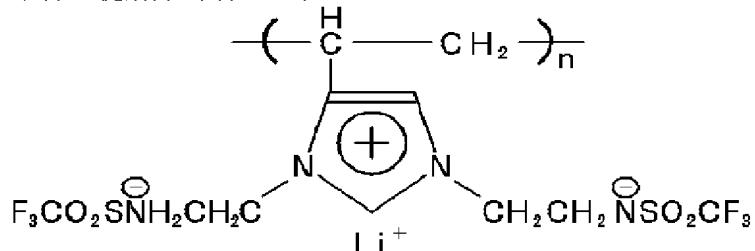
【0055】前記溶融塩ポリマーの30°Cにおけるイオン伝導度は $6.82 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であり、またガラス転移温度は-52°Cであって、室温で非常に高い運動性を有し、優れたイオン伝導体となり得るものと認められた。

【0056】〔実施例11〕1-クロロ-2-トリフルオロメタンスルホニアミドエタン20gと4(5)-ビニルイミダゾール2.0gをアセトンと水の1:1混合溶媒100m1中に溶解し、ここに酸受容体として0.85gの水酸化ナトリウムを加えて、オートクレーブ中で7日間、50°Cで反応させた。得られた反応溶液を80°Cで4時間減圧蒸留し、溶媒を除去したのち、30m1のアセトンを加えて完全に溶解し、これを300m1のエーテル中に滴下し、生成する沈殿物を回収した。室温30

※温減圧下で12時間乾燥して、1,3-ジ(トリフルオロメタンスルホニアミドエチル)-4(5)-ビニルイミダゾリウムクロライドを回収し、これにスルホニアミド基に対して等量の水酸化リチウムを加えて水中で中和させ、反応溶液から溶媒を減圧蒸留により除去し、反応生成物を20m1のエタノールに溶解させて沈殿するN20 a C1を除去し、1,3-ジ(トリフルオロメタンスルホニアミドエチル)-4(5)-ビニルイミダゾリウムリチウムを得た。次いでエタノール中で本品にビニルモノマーに対し5モル%のアゾ(ビスイソブチロニトリル)を加え60°Cで3時間ラジカル重合した。反応溶液より溶媒を減圧蒸留によって除去し、リチウムイオンのみが移動することのできる下式で示される溶融塩ポリマーを得た。

【0057】

【化11】



式中、nは2~100を表わす。

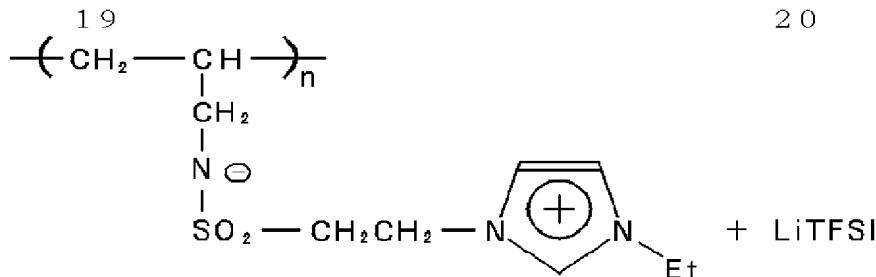
【0058】前記溶融塩ポリマーの30°Cにおけるイオン伝導度は $3.20 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ であり、ガラス転移温度は-42°Cであって、リチウムイオンのみを移動させることができ、室温で非常に高い運動性を示すものと認められた。

【0059】〔実施例12〕1-エチルイミダゾール2.1gに対して塩化2-クロロエタンスルホニル5.0gをDMF中で12時間室温で攪拌し、反応溶液を減圧下で濃縮し、これをエーテル中に滴下することにより、赤褐色の1-エチル-3-スルホニルエチルイミダ★

★ゾリウムクロライドを得た。この反応生成物に対して240 gのポリ(アリルアミン)10%水溶液を添加し、200m1の水を加えてアミノ基に対して等量のNaOH存在下で100°Cで2日間反応させた。得られた反応溶液に100m1のエタノールを加えて0°Cで静置し、沈殿した黄色粉末を遠心分離によって、ポリ(アリルスルホニアミドエチル(1-エチル)イミダゾリウム)を回収した。得られた溶融塩ポリマーに対してLiTFSIを添加して、下式で示される高分子電解質として得た。

【0060】

【化12】



式中、E₁ はエチル基、LiTFSI はリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニルイミド)、n は 2~1000 を表わす。

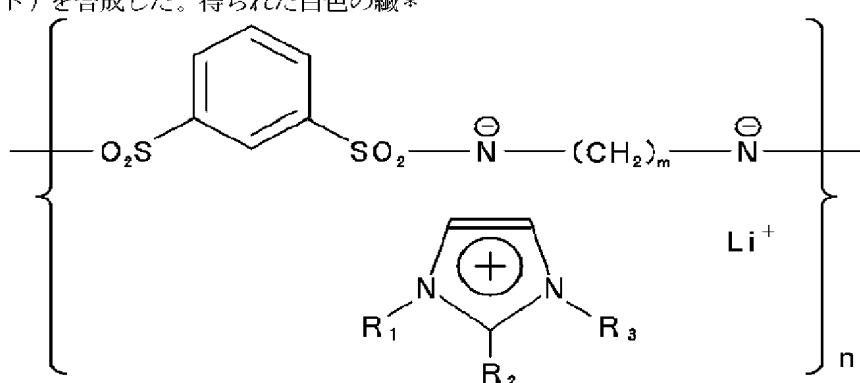
【0061】前記溶融塩ポリマーの 30°C におけるイオン伝導度は $7.26 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 、ガラス転移温度は -60.2°C であり、室温で優れた運動性を示すものであった。

【0062】【実施例 13】1,3-ベンゼンジスルホニルクロリド 6.88 g をジクロロメタン 200 mL に溶解させ、これにエチレンジアミン 3.02 g とアミノ基に対して等量の酸受容体 (NaOH または Na_2CO_3) を含む 200 mL 水溶液を反応させ、界面法によりポリ(スルホンアミド)を合成した。得られた白色の纖維*

* 純状化合物をエタノールで洗浄し、減圧下で乾燥することにより、ポリ(スルホンアミド)を得た。これを水溶液中で LiOH と反応させることにより、リチウム塩を得た。このようにして得られたポリ(スルホンアミドリチウム塩)に 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムプロマイド、1,2-ジメチル-3-エチルイミダゾリウムプロマイド及び 2-ジメチル-3-エチルイミダゾリウムプロマイドを等量加え、30%メタノール水溶液中で混合し、下式で示される溶融塩ポリマーを得た。

【0063】

【化13】



式中、 R_1 及び R_3 は水素原子、メチル基またはエチル基、 R_2 は水素原子またはメチル基、 m は 2~10、 n は 2~500 を表わす。

【0064】前記リチウムイオンを含む溶融塩ポリマーの 30°C におけるイオン伝導度及びガラス転移温度は表※

※ 2 に示したとおりであり、いずれも室温で高い運動性を有し、優れたイオン伝導体になり得るものと認められる。

【0065】

【表2】

使用したイミダゾリウム誘導体	イオン伝導度 (S/cm)	ガラス転移温度 ($^\circ\text{C}$)
1-エチル-3-メチル体	4.10×10^{-4}	-62.0
1,3-ジメチル体	2.69×10^{-3}	-49.4
1,2-ジメチル-3-エチル体	8.22×10^{-3}	-56.0
1,2-ジメチル-3-プロピル体	5.03×10^{-4}	-44.4

【0066】

【発明の効果】この発明によれば、安定で優れた力学的特性を有し、室温で高いイオン伝導性を示すポリマー電解質を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1における電解質の $^1\text{H-NMR}$ による構造解析の結果を示す線図

★ 【図2】実施例1における電解質のイオン伝導度の温度依存性を示す線図

【図3】実施例1における電解質の示差走査熱量測定の結果を示す線図

【図4】実施例3における電解質のイオン伝導度のリチウムイオン濃度依存性を示す線図

★50 【図5】実施例4におけるポリ(アリルトリフルオロメ

21

タンスルホンアミド) の赤外線吸収スペクトルを示す線図

【図6】実施例8における1-エチル-3-ビニルイミダゾリウムクロライドの $^1\text{H-NMR}$ による構造解析の結果を示す線図

【図7】実施例8における1-エチル-3-ビニルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホンイミドの $^{13}\text{C-NMR}$ による構造解析の結果を示す線図

【図8】実施例8における1-エチル-3-ビニルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホンイミドの重合前

22

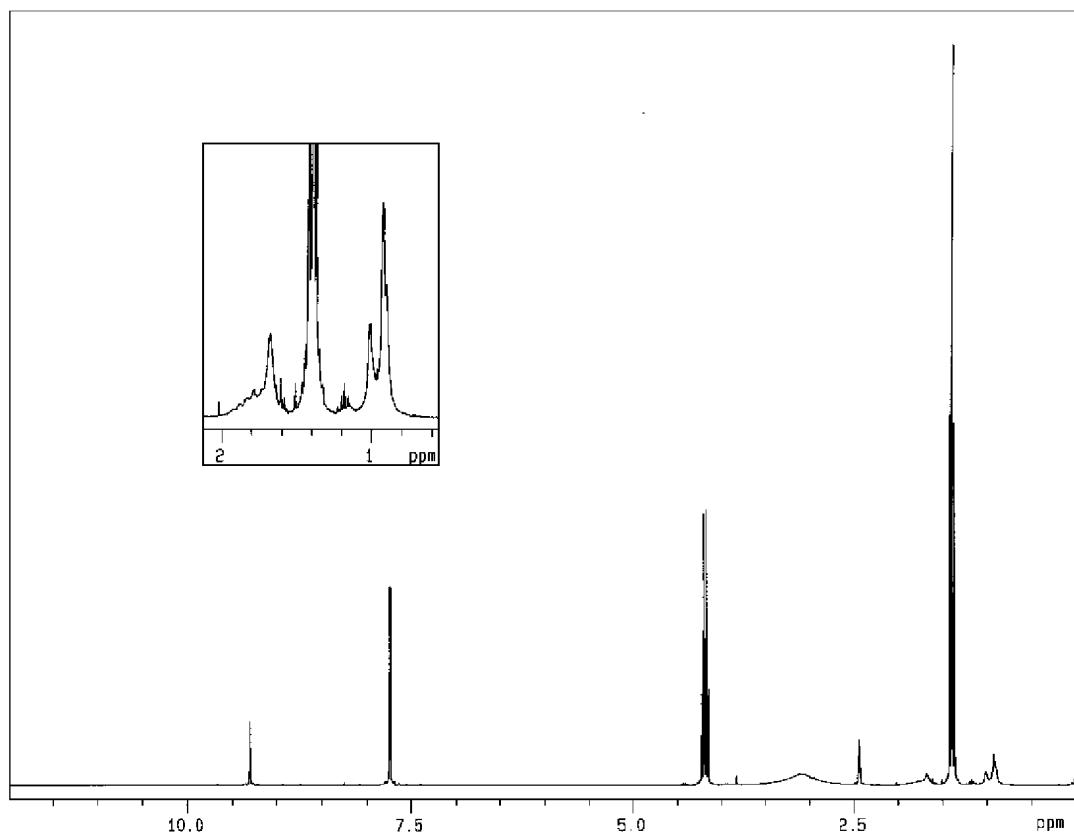
〔 EVII^+ TFSI^- 〕と重合後〔 $\text{Poly}(\text{EVII}^+ \text{TFSI}^-)$ 〕における赤外線吸収スペクトルを示す線図

【図9】実施例8における電解質のイオン伝導度の温度依存性を示す線図

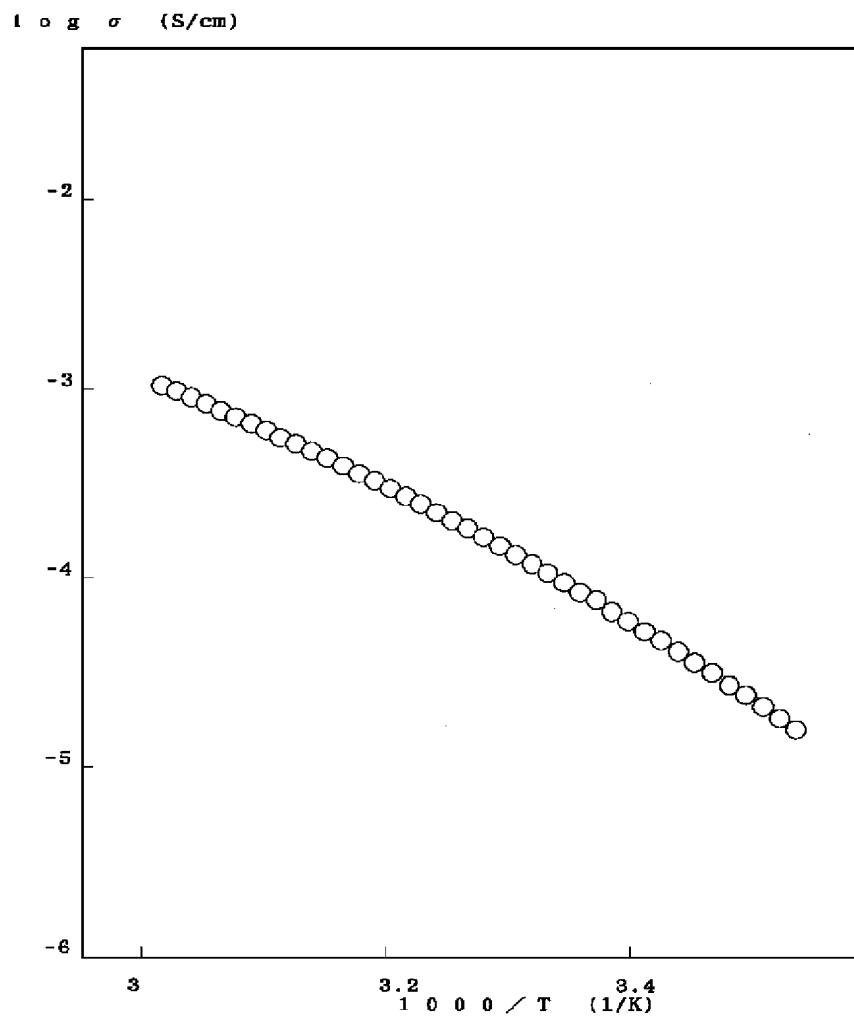
【図10】実施例9における1,3-ジエチル-4-(5)-イミダゾリウムの $^1\text{H-NMR}$ による構造解析の結果を示す線図

【図11】実施例9における電解質のイオン伝導度の温度依存性を示す線図

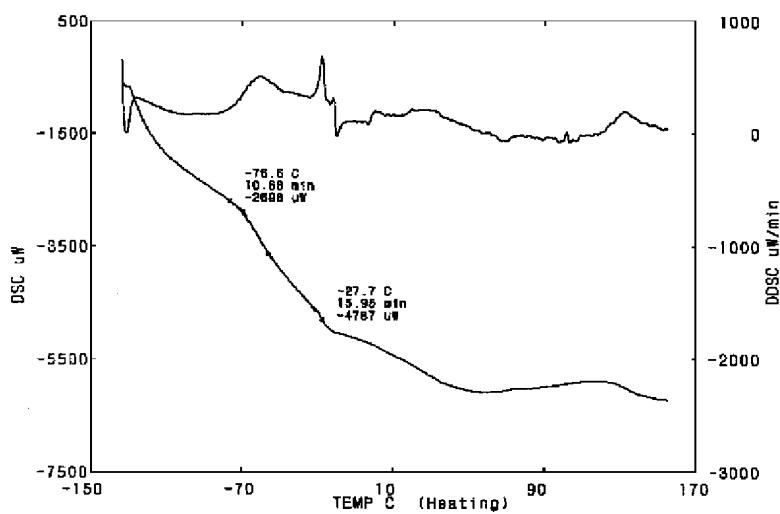
【図 1】



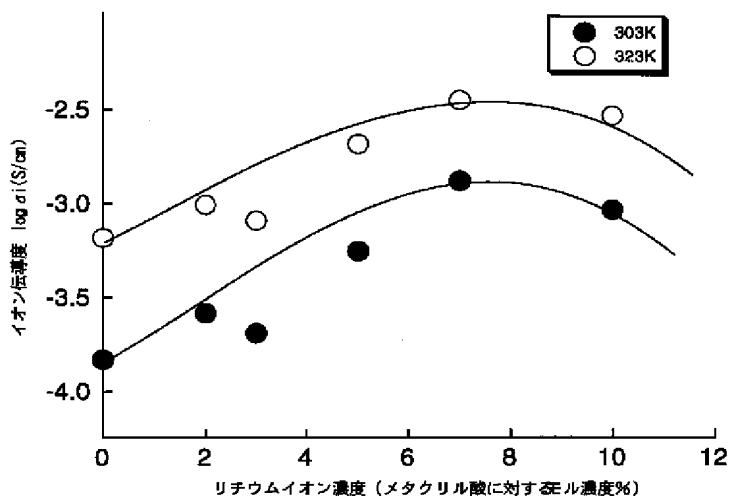
【図 2】



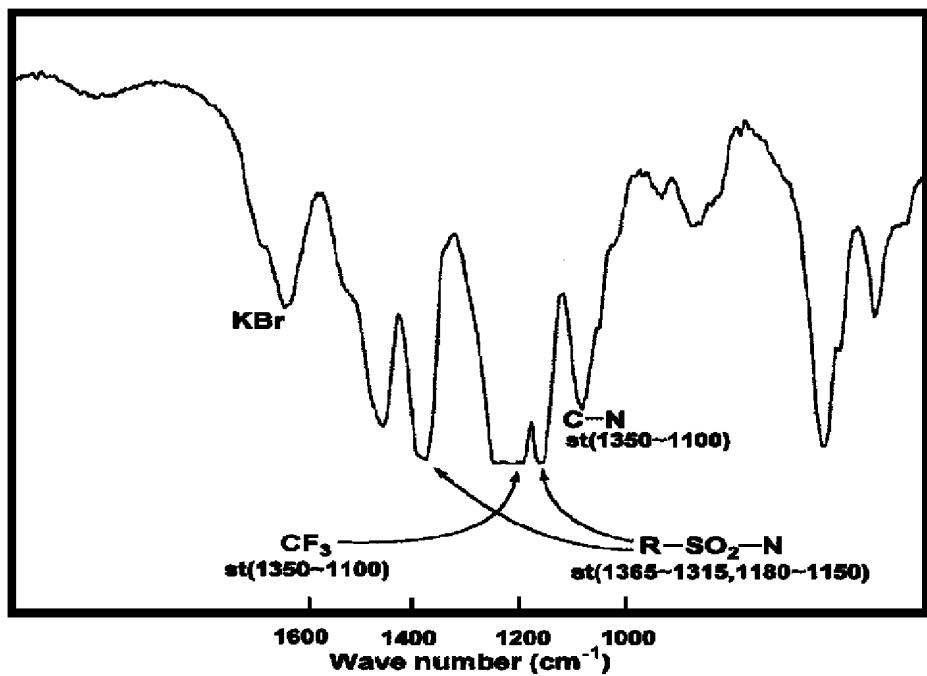
【図 3】



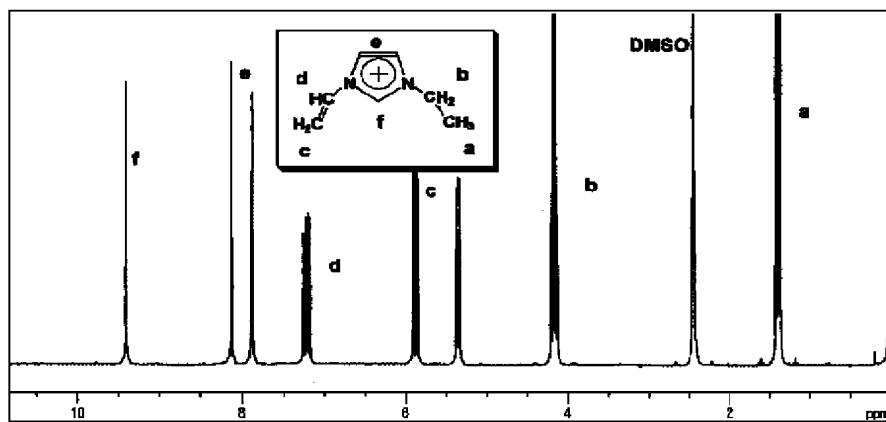
【図 4】



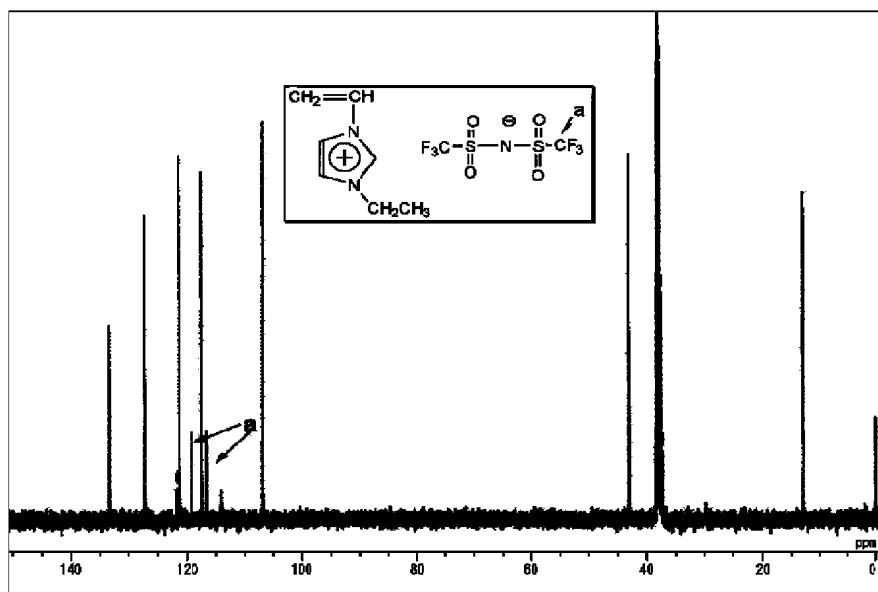
【図 5】



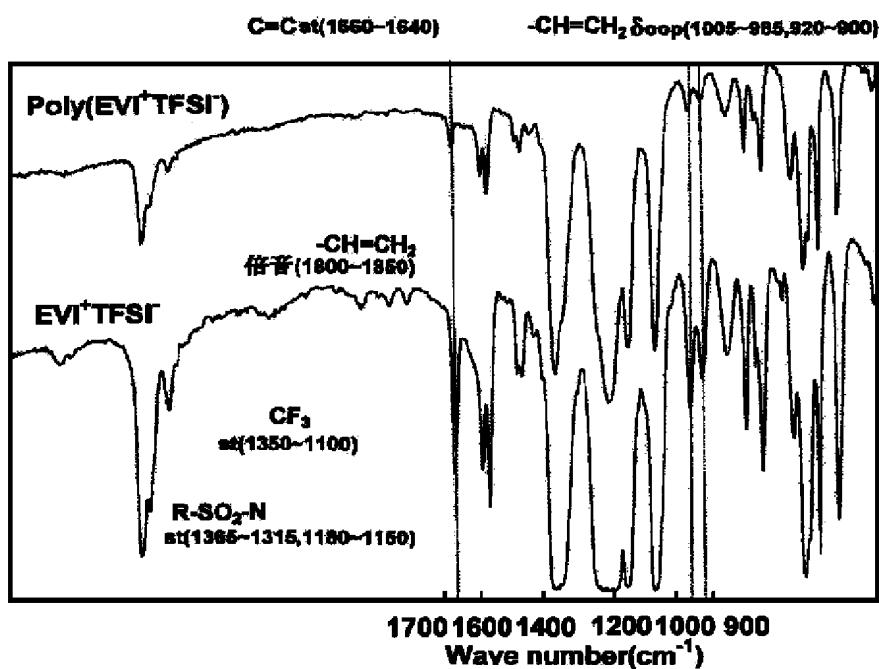
【図 6】



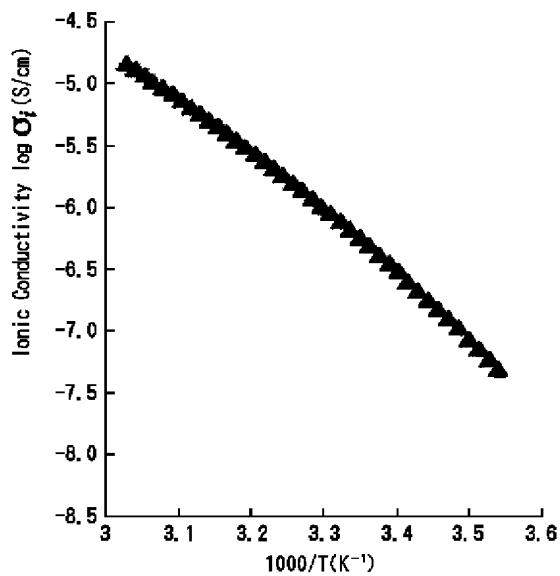
【図 7】



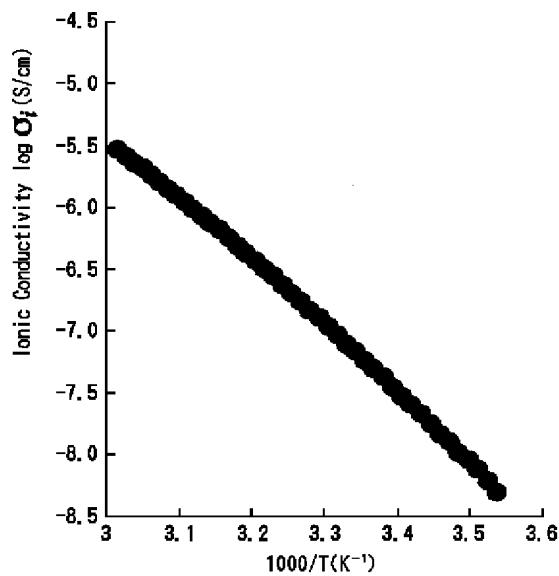
【図 8】



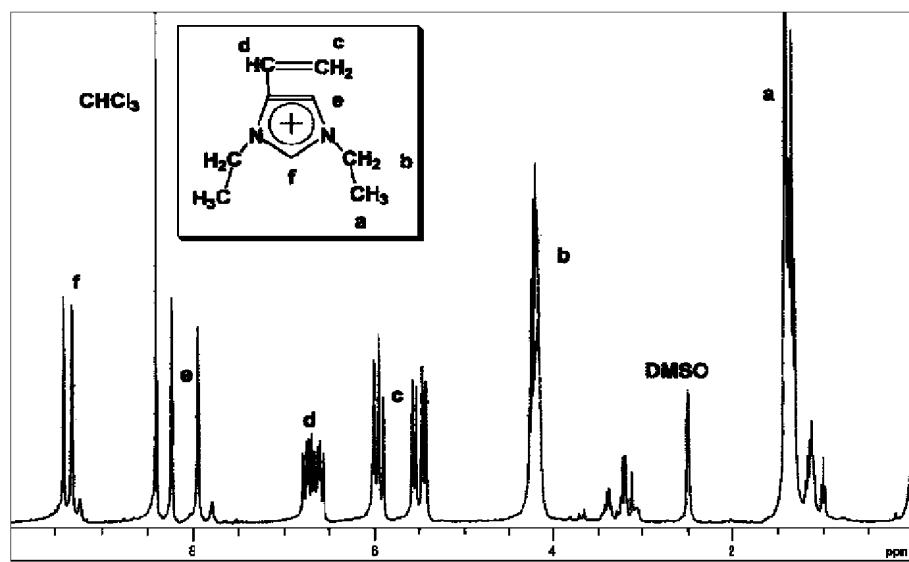
【図 9】



【図 11】



【図 10】



PAT-NO: JP410083821A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10083821 A
TITLE: MOLTEN SALT TYPE HIGH POLYMER ELECTROLYTE
PUBN-DATE: March 31, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ONO, HIROYUKI	
ITO, KAORI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SHIKOKU CHEM CORP	N/A

APPL-NO: JP09143552

APPL-DATE: May 16, 1997

INT-CL (IPC): H01M008/02 , C08F020/02 ,
C08F028/02 , H01B001/06 ,
H01M008/14

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new high polymer electrolyte with high ion conductivity at room temperature and excellent temperature stability and dynamic properties.

SOLUTION: This molten salt type high polymer

electrolyte contains a molten salt type polymer as an indispensable component produced by reacting an acid monomer, poly(vinyl sulfonamide), trifluoromethanesulfonimide, etc., with imidazolium derivatives such as 1,3-dialkylimidazolium halide, 1,2,3-trialkylimidazolium halide, 1-vinyl-3-alkylimidazolium halide, 1-vinyl-2,3-alkylimidazolium halide, etc.

COPYRIGHT: (C)1998, JPO